

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **08-054734**

(43)Date of publication of application : **27.02.1996**

(51)Int.Cl.

G03F 7/027
G03F 7/027
B32B 27/30
G03F 7/004
G03F 7/028
G03F 7/033

(21)Application number : **06-211861**

(71)Applicant : **TOKYO OHKA KOGYO CO LTD**

(22)Date of filing : **12.08.1994**

(72)Inventor : **OBITANI HIROYUKI**

SAITO AKIHIKO
MIZUSAWA TATSUMA

(54) PHOTORESISTIVE RESIN COMPOSITION AND PHOTORESISTIVE DRY FILM USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photosensitive resin compsn. capable of forming a dry film excellent in adhesion to a body to be treated and practicality in a uniform thickness, not causing the problem of cold flowing, etc., as the dry film, preservable over a long period of time, capable of forming a fine pattern with high sensitivity and excellent in alkali developability and sandblast resistance.

CONSTITUTION: This photosensitive resin compsn. contains a carboxyl-modified urethane (meth)acrylate compd. having two or more (meth)acryloyl groups, 20-70mgKOH/g acid value and 5-95° C glass transition temp. after curing, an alkali-soluble high molecular compd. having 50-250mgKOH/g acid value and a photopolymer initiator.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-54734

(43)公開日 平成8年(1996)2月27日

(51) Int.Cl.⁶
G 03 F 7/027
B 32 B 27/30
G 03 F 7/004
7/028

識別記号 513
502
A 8413-4F
512

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全13頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-211861

(22)出願日 平成6年(1994)8月12日

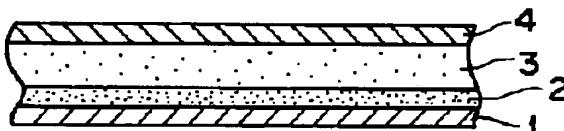
(71)出願人 000220239
東京応化工業株式会社
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(72)発明者 帯谷 洋之
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内
(72)発明者 斎藤 明彦
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内
(72)発明者 水澤 竜馬
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内
(74)代理人 弁理士 皿田 秀夫 (外2名)

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物およびこれを用いた感光性ドライフィルム

(57)【要約】

【目的】 均一な膜厚を形成することが可能であり、被処理体に対する密着性に優れ、実用性に優れたドライフィルムが形成でき、ドライフィルムとしたときにコールドフロー等の問題が起こらず長期の保存が可能であり、高感度で微細なパターンが形成可能であり、アルカリ現像性に優れ、耐サンドblast性に優れた感光性樹脂組成物を提供することにある。

【構成】 少なくとも2個以上の(メタ)アクリロイル基を有し、酸価が20~70mg/KOH、硬化後のガラス転移点が5°C以上95°C以下であるカルボキシ変性ウレタン(メタ)アクリレート化合物と、酸価が50~250mg/KOHであるアルカリ可溶高分子化合物と、光重合開始剤と、を含有してなる感光性樹脂組成物。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも2個以上の(メタ)アクリロイル基を有し、酸価が20~70mg/KOH、硬化後のガラス転移点が5℃以上95℃以下であるカルボキシ変性ウレタン(メタ)アクリレート化合物と、酸価が50~250mg/KOHであるアルカリ可溶高分子化合物と、光重合開始剤と、を含有してなる感光性樹脂組成物。

【請求項2】前記カルボキシ変性ウレタン(メタ)アクリレート化合物と前記アルカリ可溶高分子化合物との配合重量比が1:1~19:1の範囲である請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】添加成分としてさらに、光重合性单量体を含有する請求項1または請求項2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】可撓性フィルムと離型フィルムとの間に前記請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層を設けたことを特徴とする感光性ドライフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規な感光性樹脂組成物およびこれを用いた感光性ドライフィルムに関し、特にドライフィルムとしたときに従来品に比べて塗膜性が良好でコールドフローの影響がなく長期保存が可能であり、被処理体上に適用した際には密着性に優れ、現像性にも秀でた感光性樹脂組成物に関し、さらに詳しくはサンドblast処理を行なうに際してマスク材として好適な物性を備える感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、ガラス、セラミックス等の被処理体を選択的に切削する場合、被処理体上にマスク材としてバーニングされた感光性樹脂層を設け、しかる後、研磨剤を吹き付けて非マスク部を選択的に切削するサンドblast処理方法が知られている。

【0003】このようなサンドblast処理用のマスク材として用いられる感光性樹脂組成物としては、例えば特開昭55-103554号公報に提案されているような不飽和ポリエステルと不飽和モノマーおよび光重合開始剤からなる感光性樹脂組成物や、特開平2-69754号公報に提案されているようなポリビニルアルコールとジアゾ樹脂からなる感光性樹脂組成物や、特開昭60-20862号公報、特開昭60-20861号公報に提案されているような末端にアクリレート基又はメタクリレート基をもつウレタンポリマーと不飽和モノマーおよび光重合開始剤からなる感光性樹脂組成物、液状感光性樹脂組成物等が従来より良く知られている。

【0004】ところで、近年のホトリソグラフィー技術の微細化に伴い、サンドblast法による被処理体の切削においても、例えば100μm以下の微細パターンが

50

2

形成可能であることや、その他取り扱い性等を含めた種々の性能を複合的に備えることがマスク材としての感光性樹脂組成物に要望されてきている。

【0005】すなわち、いわゆるサンドblast用の感光性樹脂組成物に求められる性能としては、取り扱いの容易さや、セラミックや蛍光体等の被処理体の加工の際に感光性樹脂組成物が染み込んで加工不良を起こさぬようドライフィルムに形成できること、近年の環境問題からアルカリ現像性に優れていること、ドライフィルムとしたときにコールドフロー等の問題が起こらず長期保存が可能のこと、100μm以下のレジストパターンが形成可能なように感度、解像度に優れていること、100μm以下の微細パターンの切削が被処理体上に形成できるよう、弹性、柔軟性が高く耐blast性に優れていること、被処理体への密着性が良いこと等が要望されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述した従来の感光性樹脂組成物では、ドライフィルム状に形成することができず取り扱いが著しく困難であったり、ドライフィルム状に形成できたとしても膜厚を薄くすることが難しく長期保存ができなかったり、アルカリ現像性が悪く微細パターンを形成するのが困難であったり、被処理体への密着性が十分でなくすぐに剥がれてしまう等の問題が生じていた。耐サンドblast性についてもさらなる向上が望まれていた。

【0007】本発明はこのような実情のもとに創案されたものであって、その目的は、均一な膜厚を形成することが可能であり、被処理体に対する密着性に優れ、実用性に優れたドライフィルムが形成でき、ドライフィルムとしたときにコールドフロー等の問題が起こらず長期の保存が可能であり、高感度で微細なパターンが形成可能であり、アルカリ現像性に優れ、耐サンドblast性に優れた感光性樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本出願に係る発明者が、このような課題を解決するために鋭意研究を重ねたところ、特定の酸価と硬化後のガラス転移点を有するカルボキシ変性ウレタン(メタ)アクリレート化合物と、特定の酸価のアルカリ可溶高分子化合物とを組み合せることにより上述した課題を解決できることを見いだし、本発明を完成するに至ったのである。

【0009】すなわち、本発明の感光性樹脂組成物は、少なくとも2個以上の(メタ)アクリロイル基を有し、酸価が20~70mg/KOH、硬化後のガラス転移点が5℃以上95℃以下であるカルボキシ変性ウレタン(メタ)アクリレート化合物と、酸価が50~250mg/KOHであるアルカリ可溶高分子化合物と、光重合開始剤と、を含有して構成される。

【0010】また、本発明の感光性ドライフィルムは、

このような感光性樹脂組成物を可撓性フィルムと離型フィルムとの間に感光性樹脂組成物層として設け、構成される。

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】本発明の感光性樹脂組成物に使用されるカルボキシ変性ウレタン（メタ）アクリレート化合物は、最初に、ジイソシアネート化合物と、カルボキシル基を有するジオール化合物とを両末端に-NCO基（イソシアネート基）が残るように反応させ、次いでこの反応物の末端-NCO基に、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート化合物を反応させることによって得ることができる。なお、ジイソシアネート化合物とジオール化合物との反応に際しては、反応物の両末端に-NCO基を残すためにジイソシアネート化合物を過剰とする。

【0013】具体的には冷却器、かく拌器を備えた丸底フラスコ内にジイソシアネート化合物およびカルボキシル基を有するジオール化合物を加え、ジオキサン等の溶媒および触媒を加えて、2～15時間加熱、かくはんしたものに、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート化合物、ヒドロキノン等の重合禁止剤を加えてさらに1～8時間加熱、かくはんすることによって得ることができる。なお、ジイソシアネート化合物とカルボキシル基を有するジオール化合物とを反応させる際に、ジカルボン酸化合物やカルボキシル基を有さないジオール化合物を加えて反応させてもよい。ジカルボン酸化合物を加えることにより、エステル結合を形成するため強度を増すことができ、サンドblast耐性を向上させることができる。

【0014】ジイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート、2, 2-ジメチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、2, 5-ジメチルヘキサン-1, 6-ジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ウンデカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリデカメチレンジイソシアネート、ペンタデカメチレンジイソシアネート、ヘキサデカメチレンジイソシアネート、ブテンジイソシアネート、1, 3-ブタジエン-1, 4-ジイソシアネート、2-ブチニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物が耐サンドblast性に優れるため好ましく用いることができる。

【0015】カルボキシル基を有するジオール化合物と

しては、酒石酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸、2, 2-ビス（2-ヒドロキシエチル）プロピオン酸、2, 2-ビス（3-ヒドロキシプロピル）プロピオン酸、ジヒドロキシメチル酢酸、ビス（4-ヒドロキシフェニル）酢酸、4, 4-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ペンタン酸、ホモゲンチジン酸等が挙げられる。

【0016】この中でも2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸、2, 2-ビス（2-ヒドロキシエチル）プロピオン酸、2, 2-ビス（3-ヒドロキシプロピル）プロピオン酸はジイソシアネート化合物との反応性がよく、反応後のカルボキシ変性ウレタン（メタ）アクリレート化合物はアルカリ溶液に対して溶解性が良好であるため好適である。特に好ましくは2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸である。

【0017】ジカルボン酸化合物としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸、イタコン酸、マレイン酸、マル酸、グルタル酸、アジピン酸、ムコン酸、カラクタル酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、1, 1-シクロプロパンジカルボン酸、1, 2-シクロプロパンジカルボン酸、1, 1-シクロブタンジカルボン酸、1, 2-シクロブタンジカルボン酸、1, 1-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 1-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 3-ビフェニルジカルボン酸、2, 3'-ビフェニルジカルボン酸、3, 3'-ビフェニルジカルボン酸、3, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、2, 2'-メチレン二安息香酸、2, 3'-メチレン二安息香酸、3, 3'-メチレン二安息香酸、3, 4'-メチレン二安息香酸、4, 4'-メチレン二安息香酸、4, 4'-イソプロピリデン二安息香酸、3-カルボキシ桂皮酸、4-カルボキシ桂皮酸、3, 3'フェニレンジアクリル酸、3-オキシアジピン酸などが挙げられる。前述したようにジカルボン酸化合物を加えることにより、エステル結合を形成するため強度を増すことができ、サンドblast耐性を向上させることができる。

【0018】また、カルボキシル基を有さないジオール化合物の一例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 4-ビス-

β -ヒドロキシエトキシシクロヘキサン、シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、水添ビスフェノールS、パラキシリレングリコール等が挙げられる。

【0019】本発明のカルボキシ変性ウレタン（メタ）アクリレート化合物は、前述のごとく、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート化合物を上記分子末端のイソシアネート基と反応させることによって合成される。

【0020】ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート化合物としてはヒドロキシメチルアクリレート、ヒドロキシメチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、エチレングリコールモノメチルアクリレート、エチレングリコールモノメチルメタクリレート、エチレングリコールモノエチルアクリレート、エチレングリコールモノエチルメタクリレート、グリセロールアクリレート、グリセロールメタクリレート、ジペンタエリトリトールモノヒドロキシメタクリレート、ジペンタエリトリトールモノヒドロキシアクリレート等のヒドロキシ基を有するモノマーが挙げられる。このヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート化合物は前述のごとく分子の末端の-NCO基と反応することにより末端に二重結合が修飾された形でカルボキシ変性ウレタン（メタ）アクリレート化合物が合成される。

【0021】このように本発明において最終的に合成されたカルボキシ変性ウレタン（メタ）アクリレート化合物の酸価は、20～70mg/KOH、より好ましくは20～50mg/KOHである。酸価が20mg/KOH未満になると現像時に現像不良をおこすことがあり、また70mg/KOHを超えると、柔軟性がなくなったり耐水性に劣るなどして好ましくない。

【0022】さらに上記カルボキシ変性ウレタン（メタ）アクリレート化合物の紫外線照射硬化後のガラス転移点は、5～95℃、より好ましくは10～80℃である。このガラス転移点が5℃未満になると、感光性樹脂組成物の塗膜性が悪くなり、耐サンドブラスト性も低下するので好ましくない。また、ガラス転移点が95℃を超えると硬化後の感光性樹脂の柔軟性が失われるため耐サンドブラスト性が低下し、好ましくない。

【0023】合成後のカルボキシ変性ウレタン（メタ）アクリレート化合物の平均分子量は1000～5000の範囲、特に2000～3000の範囲が好ましい。この範囲が1000未満になると硬化後の被膜の結合力が小さくなり結果として耐サンドブラスト性が低下するので好ましくない。逆に5000を超えると塗膜性が悪くなるのでやはり好適ではない。

【0024】本発明の感光性樹脂組成物に含有されるア

50 n-ブチルアクリレートまたはn-ブチルメタクリレート/アクリロニトリルまたはメ

ルカリ可溶高分子化合物は、（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリル酸エステルとの共重合物や、カルボキシル基含有セルロース等が好適である。

【0025】この（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリル酸エステルとの共重合物としては、モノマーとして、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、クロトン酸、ケイ皮酸、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノプロピル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノプロピル、ソルビン酸等、および2-ヒドロキシメチルアクリレート、2-ヒドロキシメチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテルアクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテルアクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテルメタクリレート、グリセロールアクリレート、グリセロールメタクリレート、ジペンタエリトリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリトリトールペンタアクリレート、アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、テトラヒドロフルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、アクリル酸カルピトール、メタクリル酸カルピトール、 ϵ -カプロラクトン変性テトラフルフリルアクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性テトラフルフリルメタクリレート、ジエチレングリコールエトキシルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、オクチルアクリレート、オクチルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、トリデシルアクリレート、トリデシルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート等、から選ばれた少なくとも一種を共重合したものである。

【0026】これら複数のモノマーの重合については、ランダムに重合したものであってもよく、ブロック重合、グラフト重合したものでもよい。

【0027】好ましいモノマーの選択としては、アクリル酸またはメタクリル酸/メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレートまたはエチルメタクリレートの組み合わせが好ましく、特に好ましくは前記組み合わせにさらに、n-ブチルアクリレートまたはn-ブチルメタクリレート/アクリロニトリルまたはメ

タアクリロニトリルを組み合わせたものが挙げられる。

【0028】カルボキシル基含有セルロースとしては、ヒドロキシエチル・カルボキシメチルセルロース、セルロースアセテートフタレートなどが好適であり、中でも上記カルボキシ変性ウレタン（メタ）アクリレート化合物との相容性がよく、ドライフィルムとしたときの被膜形成能に優れ、アルカリ現像性も良好なことからセルロースアセテートフタレートが好適に用いられる。

【0029】このようなアルカリ可溶高分子化合物の酸価は、50～250mg/KOH、より好ましくは80～200mg/KOHである。この酸価が50mg/KOH未満になると現像不良をおこすことがあり、また、250mg/KOHを超えると、柔軟性がなくなったり耐水性に劣るなどして好ましくない。

【0030】なお、前記カルボキシ変性ウレタン（メタ）アクリレート化合物と、アルカリ可溶高分子化合物との配合重量比は、1:1～19:1の範囲、より好ましくは5:2～10:1の範囲である。アルカリ可溶高分子化合物1に対し、カルボキシ変性ウレタン（メタ）アクリレート化合物が1未満になると耐サンドblast性が低下するという不都合が生じ、逆に19を超えると、フィルム状とした時に形成能に欠けコールドフロー等の問題点を生ずるため好ましくない。

【0031】光重合開始剤としては、従来公知のもの、例えば、2-メチルアントラキノン等のアントラキノン誘導体、3, 3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパンなどのアセトフェノン誘導体、ベンゾインプロピルエーテルなどのベンゾインアルキルエーテル誘導体、ジエチルチオキサントンなどのチオキサントン誘導体、ミヒラーズケトン、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、9-フェニルアクリジン、ジメチルベンジルケタール、トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキシド、トリプロモメチルフェニルスルホン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドなどから選ばれた少なくとも一種が一例として挙げられる。

【0032】光重合開始剤は感光性樹脂固形分100重量部中に、0.1～20重量部の範囲で含有することができる。

【0033】本発明では必要により光重合性単量体を添加することによって感度を向上させ、現像時の膜減りや膨潤を防ぐことができる。

【0034】このような光重合性単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、2-ヒドロキシ

チルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテルアクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテルアクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテルメタクリレート、グリセロールアクリレート、グリセロールメタクリレート、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート等の単官能モノマー、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールプロパンテトラメタクリレート、テトラメチロールプロパンテトラメタクリレート、ベンタエリスリトールトリアクリレート、ベンタエリスリトールトリメタクリレート、ベンタエリスリトールテトラアクリレート、ベンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジベンタエリスリトールベンタメタクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、カルドエボキシジアクリレート等の多官能モノマーを使用することができる。

【0035】このような光重合性単量体は、カルボキシ変性ウレタン（メタ）アクリレート化合物100重量部に対し、20重量部を超えない範囲で配合することが好ましい。20重量部を超えるとコールドフローが起り易くなるとともに、紫外線照射硬化後の感光性樹脂組成物の弾性が少なくなるため耐サンドblast性の低下をもたらすという不都合が生じる。

【0036】本発明では上記成分の他に粘度調整などの目的のために必要に応じて、アルコール類、ケトン類、酢酸エステル類、グリコールエーテル類、グリコールエーテルエステル類、石油系溶剤などを適宜加えることができる。

【0037】具体的には、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ベンジルアルコール、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、メタノー

ル、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、2-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシベンチルアセテート、3-メトキシベンチルアセテート、4-メトキシベンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシベンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシベンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシベンチルアセテート、メチルラクテート、エチルラクテート、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、プロピレンブリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、メチルブチレート、エチルブチレート、プロピルブチレート等のほか、「スワゾール」（丸善石油化学（株）製）、「ソルベツ」（東燃石油化学（株）製）等の製品名で入手可能な石油系溶剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0038】以上述べてきたような本発明の感光性樹脂組成物は用途に応じて、液状のまま被処理体の上に塗布して感光性樹脂層を形成する方法、スクリーン印刷法によって形成する方法、前もって可撓性フィルム上に感光性樹脂組成物層を形成、乾燥しておき、このフィルム（以下「感光性ドライフィルム」と称す）を被処理体に貼り付けて使用する方法（ドライフィルム法）のいずれの方法も用いることができる。これらの方法を用いれば、電子部品等の精密な位置合わせを必要とする場合、あらかじめ形成された樹脂パターンを転写する必要がないため、正確な位置に樹脂パターンを形成することができ精度の高い切削が実現できる。

【0039】図1には感光性ドライフィルムを構成する積層構造の一例が示されている。この図からわかるように、可撓性のフィルム1上には、水溶性樹脂層2が塗布され、その上に本発明の感光性樹脂組成物層3が形成されている。さらに、この上には、離型フィルム4が被着され、一体化されている。

【0040】フィルム1は本発明の感光性樹脂組成物層3を支持するものであり、適度な可撓性を有する必要がある。例えば、1.5～12.5μm厚程度のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムが好ましいが、この他に、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル等の合成樹脂フィルムも使用可能である。

【0041】水溶性樹脂層2は感光性樹脂の酸素減感作用を防止するとともに、露光時に密着されるマスク（パターン）の粘着を防止するものもある。水溶性樹脂層2は、ポリビニルアルコールまたは部分ケン化ポリ酢酸ビニルの水溶性ポリマーの5～20重量%水溶液をバーコーター、ロールコーティング、カーテンフローコーター等を用いて乾燥膜厚1～10μmとなるように塗布、乾燥することにより形成される。この水溶性樹脂層2の形成の際に上記水溶性ポリマー水溶液中にエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどを添加すると水溶性樹脂層2の可撓性が増すとともに、可撓性フィルム1との離型性が向上するので好ましい。

【0042】このような水溶性樹脂層2の厚さが1μm未満となると酸素減感による露光不良を生じる場合があり、10μmを越えると解像性が悪くなる傾向がある。水溶液の調整に際しては、液の粘度、消泡等を考慮して溶媒、例えばメタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、アセトン等あるいは市販の水性消泡剤等を加えてもよい。

【0043】感光性樹脂組成物層3は、前述した各成分を混合し、所望により溶剤を添加した溶液をアブリケーター、バーコーター、ロールコーティング、カーテンフローコーター等により乾燥厚10～100μmとなるように塗布したものである。

【0044】離型フィルム4は、未使用時に感光性樹脂組成物層3を安定して保護しておくためのものであり、使用時に剥ぎ取られ除去される。従って、未使用時には剥がれず、使用に際しては容易に剥すことのできる適度な離型性を有する必要がある。このような条件を満たす離型フィルム4としては、シリコーンをコーティングまたは焼き付けした厚さ1.5～12.5μm程度のPETフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム等が好適である。

【0045】図2(a)～(e)は、上述のごとく作製したドライフィルムを用いて被処理体5を彫食刻する方法を経時的に説明するための図である。

【0046】同図(a)には、図1に示したドライフィルムの離型フィルム4を剥ぎ取り、この剥ぎ取りを終えたドライフィルムを上下逆さにして被処理体5上に密着させた状態が示されている。密着に際しては、通常、被処理体5を予め加熱しておき、この上にドライフィルムを置いて押圧する、いわゆる熱圧着方式が採られる。感

11

光性樹脂組成物層3には、前記カルボキシ変性ウレタン(メタ)アクリレート化合物が添加されているため、被処理体5との密着性は極めて良好となる。

【0047】次いで同図(b)に示されるように所定のマスクパターンを備えるマスク6を水溶性樹脂層2の上に密着させ、かかる後、この上から低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高压水銀灯、アーク灯、キセノンランプ等を用いて紫外線7を露光させる。また、紫外線の他にエキシマレーザ、X線、電子線等を照射することもできる。本発明に係る光性樹脂組成物を用いると、被処理体5との密着性がよく、耐サンドブラスト性が高く、高感度でありまた作業性もよい。この露光処理後、マスク6を取り去り、現像を行う。

【0048】同図(c)には、現像後の様子が示される。現像によって、水溶性樹脂層2および光性樹脂組成物層3の内の紫外線未露光部が除去され、露光部の樹脂層8のみが残留する。この現像に用いる現像剤としては、汎用のアルカリ現像液を用いることができる。現像液に用いるアルカリ成分の例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、ピロリン酸塩、ベンジルアミン、ブチルアミン等の第1級アミン、ジメチルアミン、ジベンジルアミン、ジエタノールアミン等の第2級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の第3級アミン、モルホリン、ピペラジン、ピリジン等の環状アミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のポリアミン、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等のアンモニウムヒドロキシド類、トリメチルスルホニウムヒドロキシド、ジエチルメチルスルホニウムヒドロキシド等のスルホニウムヒドロキシド類、その他コリン、ケイ酸塩含有緩衝液等が挙げられる。

【0049】本発明の光性樹脂組成物を用いると、樹脂層8と被処理体5との密着性が高いため、微細なパターンであっても剥離することがなく、サンドブラスト時の切削精度が高くなる。

【0050】同図(d)には、サンドブラスト処理後の様子が示される。樹脂層8は従来の光性ドライフィルムに比較して耐摩耗性が高いため、目的の深さの彫食刻が終了する前に摩耗してしまうということはない。サンドブラストに用いるブラスト材としては、公知の種々のものが用いられ、例えば、SiC、SiO₂、ガラス、Al₂O₃、ZrO等の2~100μm程度の微粒子が用いられる。

【0051】サンドブラスト処理をした後、樹脂層8をアルカリ水溶液で剥離させて同図(e)に示されるような切削された製品が完成する。なお、樹脂層8をアルカリ水溶液で剥離させる代わりに樹脂層8を焼失させることも可能である。

【0052】

【実施例】以下、具体的な実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

(実施例1) 下記組成の化合物をよくかくはん、混練して光性樹脂組成物を調製した。

・カルボキシ変性ウレタンアクリレート化合物(日本合成化学社製 紫光

UT-9510EA: 重量平均分子量約2万、酸価40、ガラス転移点

63℃、溶剤として酢酸エチル30%含有)

…64重量部

・セルロースアセテートフタレート(和光純薬社製 KC-71:

酸価120、溶剤としてメチルエチルケトン75%含有)…28重量部

・トリメチロールプロパントリアクリレート … 3重量部

・光重合開始剤(BASF社製 ルシリントPO: 2, 4, 6-トリメチル

ベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド) … 2重量部

・熱重合禁止剤(和光純薬社製 Q-1301) … 0.05重量部

これとは別に、ポリビニルアルコール水溶液(クラレ社製 PVA40510重量%水溶液)を用意し厚さ75μmのPETフィルム1上に乾燥後の膜厚が5μmとなるように塗布、乾燥し、水溶性樹脂層2を形成した。

【0053】この水溶性樹脂層2の上に、前記のごとく調製した光性樹脂組成物を乾燥後の膜厚が50μmとなるように塗布し乾燥させて光性樹脂組成物層3を形成し、かかる後、この光性樹脂組成物層3の上に厚さ50μmのPETフィルム(離型フィルム4)を被着して光性ドライフィルムを作成した。

【0054】この光性ドライフィルムを使用するに際して、まず最初に厚さ50μmのPETフィルム(離型

40

フィルム4)を剥して除去した後、光性ドライフィルムの光性樹脂組成物層3の面を被処理体5上に密着させた。

【0055】すなわち、80℃に加熱した被処理体5としてのガラス板上に光性ドライフィルム(光性樹脂組成物層面)をゴムローラーを用いてラミネートした。かかる後、もう一方のPETフィルム1を剥がして水溶性樹脂層2を露出させ、この上に、60μmのライン/スペースを有するマスクを密着させた。その後、このマスクを介して、超高压水銀灯を用い、200mJ/cm²のエネルギー線量で光性樹脂組成物層3を露光した。

13

【0056】しかる後、0.2%炭酸ナトリウム水溶液を用いて1.5kg/cm²のスプレー圧で45秒間現像したところマスクに忠実なパターンが得られた。

【0057】さらに、研磨剤S1C(炭化ケイ素) #800を使用し、プラスト圧4kg/cm²で60秒間サ*

- カルボキシ変性ウレタンアクリレート化合物(日本合成化学社製 紫光UT-1790:重量平均分子量約1万、酸価28、ガラス転移点7℃、溶剤として酢酸エチル30%含有)

…57重量部

- セルロースアセテートフタレート(和光純薬社製 KC-71:酸価120、溶剤としてメチルエチルケトン75%含有)…40重量部
- トリメチロールプロパントリアクリレート…3重量部
- 光重合開始剤(BASF社製 ルシリンTPO:2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド)…2重量部
- 熱重合禁止剤(和光純薬社製 Q-1301)…0.05重量部

このように調製された感光性樹脂組成物を、上記実施例1と同様な要領で、ポリビニルアルコール水溶液が塗布されたPETフィルム1上に乾燥後の膜厚が50μmとなるように塗布、乾燥し、さらに離型フィルム4を被着して感光性ドライフィルムを作成した。

【0058】この感光性ドライフィルムを用いて、前記実施例1に略準じて、処理体にサンドプラスト処理を行った。

【0059】すなわち、80℃に加熱した被処理体5としてのガラス板上に感光性ドライフィルム(感光性樹脂組成物層面)をゴムローラーを用いてラミネートした。

しかる後、もう一方のPETフィルム1を剥がして水溶性樹脂層2を露出させ、この上に、60μmのライン/※

- カルボキシ変性ウレタンアクリレート化合物(日本合成化学社製 紫光UT-9510EA:重量平均分子量約2万、酸価40、ガラス転移点63℃、溶剤として酢酸エチル30%含有)…64重量部
- メタクリル酸メチル/ブチルメタクリレート/アクリロニトリルの共重合物(分子量約8万、酸価150、溶剤として酢酸エチル55%含有)

…23重量部

- フマル酸変性ペンタエリスリトールトリアクリレート…3重量部
- 光重合開始剤(BASF社製 ルシリンTPO:2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド)…3重量部
- 熱重合禁止剤(和光純薬社製 Q-1301)…0.05重量部

この組成物を上記実施例1と同様にポリビニルアルコールが塗布されたPETフィルム上に塗布、乾燥し、さらに離型フィルム4を被着して感光性ドライフィルムを作成した。さらに上記実施例1と同様にこの感光性ドライフィルムを用いて露光、現像しマスクに忠実な感光性樹脂組成物層のパターンを被処理体上に得た。

- トリエチレングリコール/マレイン酸/フタル酸共重合物…50重量部
- 2-ヒドロキシメチルメタクリレート…20重量部
- ポリエチレングリコールジメタクリレート…20重量部
- ペンタエリスリトールトリアクリレート…10重量部
- 光重合開始剤(BASF社製 ルシリンTPO:2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド)…3重量部

14

*ンドプラスト処理したところマスクに忠実なパターンが50μm深さに切削できた。

(実施例2) 下記組成の化合物をかくはんして感光性樹脂組成物を調製した。

…57重量部

※スペースを有するマスクを密着させた。その後、このマスクを介して、超高压水銀灯を用い、150mJ/cm²のエネルギー線量で感光性樹脂組成物層3を露光した。

20 【0060】しかる後、0.2%炭酸ナトリウム水溶液を用いて1.5kg/cm²のスプレー圧で90秒間現像したところマスクに忠実なパターンが得られた。

【0061】さらに、研磨剤S1C #400を使用し、プラスト圧4kg/cm²で60秒間サンドプラスト処理したところマスクに忠実なパターンが200μm深さに切削できた。

(実施例3) 下記組成の化合物をかくはんして感光性樹脂組成物を調製した。

- カルボキシ変性ウレタンアクリレート化合物(日本合成化学社製 紫光UT-9510EA:重量平均分子量約2万、酸価40、ガラス転移点63℃、溶剤として酢酸エチル30%含有)…64重量部

- フマル酸変性ペンタエリスリトールトリアクリレート…3重量部
- 光重合開始剤(BASF社製 ルシリンTPO:2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド)…3重量部
- 熱重合禁止剤(和光純薬社製 Q-1301)…0.05重量部

【0062】さらに、上記実施例2と同様の条件でサンドプラスト処理したところマスクに忠実なパターンが200μm深さに切削できた。

(比較例1) 下記組成の化合物をかくはんして感光性樹脂組成物を調製した。

15

・熱重合禁止剤(和光純薬社製 Q-1301)

これを実施例1と同様にポリビニルアルコールが塗布されたPETフィルム上に塗布したところ、膜厚50μmに均一に塗布することができず、感光性ドライフィルム*

- ・部分ケン化ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度88モル%、平均重合度1500)の20%水溶液
- ・エチレン/酢酸ビニル共重合体(重量比6:94)
- ・ジアゾ樹脂(p-ジアソジフェニルアミン硫酸塩-ホルムアルdehyド縮合物)

16

…0.05重量部

*を形成するまでに至らなかった。

(比較例2)下記組成の化合物をかくはんして感光性樹脂組成物を調製した。

- ・ヘキサメチレンジイソシアネート/トリエチレングリコール重合物(ジイソシアネート過剰で反応)と2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの反応物(重合平均分子量10000)
- ・2-ヒドロキシエチルメタクリレート
- ・フタル酸変性2-ヒドロキシエチルメタクリレート
- ・光重合開始剤(BASF社製ルシリンTPO:2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド)
- ・熱重合禁止剤(和光純薬社製Q-1301)

これを実施例1と同様にポリビニルアルコールが塗布されたPETフィルム上に塗布、乾燥して感光性フィルムを製造した後、水/イソプロピルアルコール=9/1混合液を用いて実施例1と同様にガラス板上にラミネートし、PETフィルムを剥がして40℃で20分間乾燥させた後、超高压水銀灯を用い、60μmのライン/スペースを有するマスクを介して150mJ/cm²のエネ※

10※ルギー線量で露光した。その後、水道水を用いて1.5kg/cm²のスプレー圧で90秒間現像したところ、パターンの膨潤が激しく忠実なパターンを得ることができなかった。形成できるパターン幅の限界は150μmであった。

(比較例3)下記組成の化合物をかくはんし感光性樹脂組成物を調製した。

これを実施例1と同様にポリビニルアルコールが塗布されたPETフィルム上に塗布したところ、膜厚50μmに均一に塗布することができず、感光性ドライフィルムを形成するまでに至らなかった。

(実施例4)ポリビニルアルコール水溶液(信越化学社製PA-05 10%水溶液)を用意し、このものを厚さ38μmのPETフィルム1上に乾燥後の膜厚が4μmとなるように塗布し、水溶性樹脂層2を形成した。この上に、実施例1で用いたものと同様な組成からなる感光性樹脂組成物をよく混練し、アブリケーターを用いて乾燥後の膜厚が30μmとなるように塗布、乾燥し、感光性樹脂組成物層3を形成した。

【0063】しかる後、この感光性樹脂組成物層3の上に厚さ50μmのPETフィルム(離型フィルム4)を被着して感光性ドライフィルムを作成した。

【0064】一方、10cm角の大きさのソーダガラス上に、プラズマディスプレイ用ガラスフリットペースト(日本電気硝子社製PLS-3130)をスクリーン印刷法を用いて、ペースト厚が200μmとなるように塗布、乾燥し、被処理体とした。

【0065】次いで、70℃に加熱した被処理体のペースト面と、感光性ドライフィルムの感光性樹脂組成物層3の面(離型フィルム4はすでに剥離除去)とをラミネーターを用いてラミネートした。

【0066】しかる後、もう一方のPETフィルム1を剥がして水溶性樹脂層2を露出させ、この上に、100

μmのライン/スペースを再現できるマスクを密着させた。その後、このマスクを介して、超高压水銀灯を用い、150mJ/cm²のエネルギー線量で感光性樹脂組成物層3を露光した。

【0067】その後、0.2%炭酸ナトリウム水溶液を用いて1.5kg/cm²のスプレー圧で30秒間現像したところマスクに忠実なパターンが得られた。

【0068】これを、研磨剤としてガラスピーズ#600を用いて、プラスチック圧1kg/cm²で60秒間サンドプラスチック処理したところ、カケ、ハガレ等のないマスクに忠実なペーストパターンが得られた。さらにこのペーストパターンを焼結処理したところ、ペーストパターンが焼結するとともに感光性樹脂組成物層3はきれいに焼失し、除去不可能な残余の炭化部分は見られなかった。

【0069】(実施例5)実施例1で調製した感光性樹脂組成物を用い、実施例1と同様にポリビニルアルコール水溶液が塗布されたPETフィルム上に乾燥後の膜厚が50μmとなるように塗布、乾燥し、さらにその上に30μmのPETフィルムを積層し、ロール状に巻き取って感光性ドライフィルムを製造した。この感光性ドライフィルムを6か月間室温で放置したところ、変質、コールドフロー等の発生は見られなかった。さらに、放置後の感光性ドライフィルムを用いて実施例1と同様の要領でガラス板の切削に適用したところ、実施例1と同様に良好な結果が得られることが確認でき、本発明組成物は極めて長期

の保存性に優れることが確認できた。

(実施例6) 下記組成の化合物をかくはんして感光性樹*

- カルボキシ変性ウレタンアクリレート化合物 (日本合成化学社製 紫光
UT-1777: 重量平均分子量約8千、酸価5.7、ガラス転移点
90°C、溶剤として酢酸エチル30%含有)

…64重量部

- セルロースアセテートフタレート (和光純薬社製 KC-71:
酸価12.0、溶剤としてメチルエチルケトン7.5%含有) …28重量部
- トリメチロールプロパントリアクリレート …3重量部
- 光重合開始剤 (BASF社製 ルシリンTPO: 2, 4, 6-トリメチル
ベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド) …2重量部
- 熱重合禁止剤 (和光純薬社製 Q-1301) …0.05重量部
- 染料 (マカライトグリーン: 溶剤としてジエチレングリコールモノメチル
エーテルアセテート9.9%含有) …1重量部

このように調製された感光性樹脂組成物を、厚さ75μmのPETフィルム1上に乾燥後の膜厚が50μmとなるように塗布、乾燥し、さらに離型フィルム4を被着して感光性ドライフィルムを作成した。

【0069】この感光性ドライフィルムを用いて、前記実施例1に略準じて、処理体にサンドblast処理を行った。

【0070】すなわち、80°Cに加熱した被処理体5としてのガラス板上に感光性ドライフィルム（感光性樹脂組成物層面）をゴムローラーを用いてラミネートした。しかし、もう一方のPETフィルム1を剥がして水溶性樹脂層2を露出させ、この上に、60μmのライン/スペースを有するマスクを密着させた。その後、このマスクを密着させた。

- カルボキシ変性ウレタンアクリレート化合物 (日本合成化学社製 紫光
UT-1778: 重量平均分子量約1万、酸価5.2、ガラス転移点
100°C、溶剤として酢酸エチル30%含有)

…64重量部

- セルロースアセテートフタレート (和光純薬社製 KC-71:
酸価12.0、溶剤としてメチルエチルケトン7.5%含有) …28重量部
- トリメチロールプロパントリアクリレート …3重量部
- 光重合開始剤 (BASF社製 ルシリンTPO: 2, 4, 6-トリメチル
ベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド) …2重量部
- 熱重合禁止剤 (和光純薬社製 Q-1301) …0.05重量部
- 染料 (マラカイトグリーン: 溶剤としてジエチレングリコールモノメチル
エーテルアセテート9.9%含有) …1重量部

このように調整された感光性樹脂組成物を上記実施例1と同様な要領でポリビニルアルコール水溶液が塗布されたPETフィルム上に乾燥後の膜厚が50μmとなるよう塗布、乾燥し、さらに離型フィルム4を被着して感光性ドライフィルムを作成した。

【0073】この感光性ドライフィルムを用いて、前記

- カルボキシ変性ウレタンアクリレート化合物 (ダイセル化学社製 KRM
7222: 重量平均分子量約1万、酸化2.2.5、ガラス転移点
45°C、溶剤として酢酸エチル20%含有) …56重量部
- メタクリル酸メチル/ブチルメタクリレート/アクリロニトリルの共重合物
(分子量約8万、酸価15.0、溶剤として酢酸エチル5.5%含有)

*脂組成物を調製した。

※スクを介して、超高圧水銀灯を用い、150mJ/cm²のエネルギー線量で感光性樹脂組成物層3を露光した。

【0071】かかる後、0.2%炭酸ナトリウム水溶液を用いて1.5kg/cm²のスプレー圧で45秒間現像したところマスクに忠実なパターンが得られた。

【0072】さらに、研磨剤S1C#800を使用し、blast圧4kg/cm²で60秒間サンドblast処理したところマスクに忠実なパターンが50μm深さに切削できた。

（比較例4）下記組成の化合物をかくはんして感光性樹脂組成物を調製した。

実施例1に略準じて、被処理体にサンドblast処理を行ったが、感光性樹脂組成物層の膜減りが激しく30μm切削したところで非切削部の一部が表出してしまった。

（実施例7）下記組成の化合物をかくはんして感光性樹脂組成物を調製した。

19

- ・トリメチロールプロパントリアクリレート
- ・ベンゾフェノン
- ・1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン
- ・ジエチルチオキサン
- ・熱重合禁止剤(和光純薬社製 Q-1301)
- ・染料(保土ヶ谷化学社製 ダイアモンドグリーンGH:溶剤としてジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート99%含有)

このように調製された感光性樹脂組成物を、厚さ75μmのPETフィルム1上に乾燥後の膜厚が50μmとなるように塗布、乾燥し、さらに離型フィルム4を被着して感光性ドライフィルムを作成した。

【0074】この感光性ドライフィルムを用いて、前記実施例1に略準じて、処理体にサンドblast処理を行った。

【0075】すなわち、80℃に加熱した被処理体5としてのガラス板上に感光性ドライフィルム(感光性樹脂組成物層面)をゴムローラーを用いてラミネートした。しかる後、もう一方のPETフィルム1を剥がして水溶性樹脂層2を露出させ、この上に、60μmのライン/スペースを有するマスクを密着させた。その後、このマ

- ・カルボキシ変性ウレタンアクリレート化合物(日本合成化学社製 UT-9510EA:重量平均分子量約2万、酸価40、ガラス転移点63℃、溶剤として酢酸エチル30%含有)

- ・セルロースアセテートフタレート(和光純薬社製 KC-71:酸価120、溶剤としてメチルエチルケトン75%含有)…14重量部
- ・トリメチロールプロパントリアクリレート…3重量部
- ・光重合開始剤(BASF社製 ルシリンTPO:2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド)…2重量部
- ・熱重合禁止剤(和光純薬社製 Q-1301)…0.05重量部
- ・染料(マラカイトグリーン:溶剤としてジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート99%含有)…1重量部

このように調製された感光性樹脂組成物を、厚さ75μmのPETフィルム1上に乾燥後の膜厚が50μmとなるように塗布、乾燥し、さらに離型フィルム4を被着して感光性ドライフィルムを作成した。

【0078】この感光性ドライフィルムを用いて、前記実施例1に略準じて、処理体にサンドblast処理を行った。

【0079】すなわち、80℃に加熱した被処理体5としてのガラス板上に感光性ドライフィルム(感光性樹脂組成物層面)をゴムローラーを用いてラミネートした。しかる後、もう一方のPETフィルム1を剥がして水溶性樹脂層2を露出させ、この上に、60μmのライン/スペースを有するマスクを密着させた。その後、このマ

- ・カルボキシ変性ウレタンアクリレート化合物(日本合成化学社製 UT-9510EA:重量平均分子量約2万、酸価40、ガラス転移点63℃、溶剤として酢酸エチル30%含有)

20

- …50重量部
- …3重量部
- …1.2重量部
- …1.2重量部
- …1重量部
- …0.05重量部
- …2重量部

*スクを介して、超高压水銀灯を用い、150mJ/cm²のエネルギー線量で感光性樹脂組成物層3を露光した。

【0076】しかる後、0.2%炭酸ナトリウム水溶液を用いて1.5kg/cm²のスプレー圧で45秒間現像したところマスクに忠実なパターンが得られた。

【0077】さらに、研磨剤SIC#800を使用し、blast圧4kg/cm²で60秒間サンドblast処理したところマスクに忠実なパターンが50μm深さに切削できた。

(実施例8)下記組成の化合物をかくはんして感光性樹脂組成物を調製した。

…70重量部

- ・セルロースアセテートフタレート(和光純薬社製 KC-71:酸価120、溶剤としてメチルエチルケトン75%含有)…14重量部
- ・トリメチロールプロパントリアクリレート…3重量部
- ・光重合開始剤(BASF社製 ルシリンTPO:2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド)…2重量部
- ・熱重合禁止剤(和光純薬社製 Q-1301)…0.05重量部
- ・染料(マラカイトグリーン:溶剤としてジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート99%含有)…1重量部

スクを介して、超高压水銀灯を用い、150mJ/cm²のエネルギー線量で感光性樹脂組成物層3を露光した。

【0080】しかる後、0.2%炭酸ナトリウム水溶液を用いて1.5kg/cm²のスプレー圧で45秒間現像したところマスクに忠実なパターンが得られた。

【0081】さらに、研磨剤SIC#800を使用し、blast圧4kg/cm²で60秒間サンドblast処理したところマスクに忠実なパターンが50μm深さに切削できた。

(実施例9)下記組成の化合物をかくはんして感光性樹脂組成物を調製した。

…40重量部

21

22

- ・カルボキシ変性ウレタンアクリレート化合物（ダイセル化学社製 KRM
7222：重量平均分子量約1万、酸化22.5、ガラス転移点
45°C、溶剤として酢酸エチル20%含有）…15重量部
- ・セルロースアセテートフタレート（和光純薬社製 KC-71：
酸価120、溶剤としてメチルエチルケトン75%含有）…40重量部
- ・ベンゾフェノン…1.2重量部
- ・1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン…1.2重量部
- ・ジエチルチオキサン…1重量部
- ・熱重合禁止剤（和光純薬社製 Q-1301）…0.07重量部
- ・染料（保土ヶ谷化学社製 ダイアモンドグリーンGH：溶剤としてジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート99%含有）…1重量部

このように調製された感光性樹脂組成物を、厚さ75μmのPETフィルム1上に乾燥後の膜厚が50μmとなるように塗布、乾燥し、さらに離型フィルム4を被着して感光性ドライフィルムを作成した。

【0082】この感光性ドライフィルムを用いて、前記実施例1に略準じて、処理体にサンドblast処理を行った。

【0083】すなわち、80°Cに加熱した被処理体5としてのガラス板上に感光性ドライフィルム（感光性樹脂組成物層）をゴムローラーを用いてラミネートした。しかし後、もう一方のPETフィルム1を剥がして水溶性樹脂層2を露出させ、この上に、60μmのライン/スペースを有するマスクを密着させた。その後、このマスクを介して、超高圧水銀灯を用い、150mJ/cm²のエネルギー線量で感光性樹脂組成物層3を露光した。

【0084】しかし後、0.2%炭酸ナトリウム水溶液を用いて1.5kg/cm²のスプレー圧で45秒間現像したところマスクに忠実なパターンが得られた。

【0085】さらに、研磨剤SiC#800を使用し、blast圧4kg/cm²で60秒間サンドblast処理したところマスクに忠実なパターンが40μm深さに切削できた。

【0086】

【発明の作用および効果】本発明の感光性樹脂組成物は

20

30

30

ドライフィルム状に形成可能であり取り扱いが容易であり、セラミックや蛍光体等の加工の際に感光性樹脂が染み込んで加工不良を起こすことがなく、アルカリ現像性に優れ、感光性ドライフィルムとしたときにコールドフレー等の問題が起らざる長期保存が可能であり、100μm以下のレジストパターンが形成可能なように感度、解像度に優れており、さらに弾性、柔軟性が高く耐blast性に優れているため、微細かつ切削深さの大きなパターンを被処理体に形成することができる。そのため、例えば、プラズマディスプレイベネルの電極、バリアリブ、蛍光体の加工に好適であり、その取り扱いも容易である。

【図面の簡単な説明】

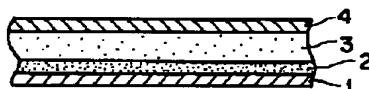
【図1】感光性ドライフィルムの積層構造の一例を示す断面図である。

【図2】感光性ドライフィルムを用いて被処理体を彫刻する方法を経時的に説明するための図である。

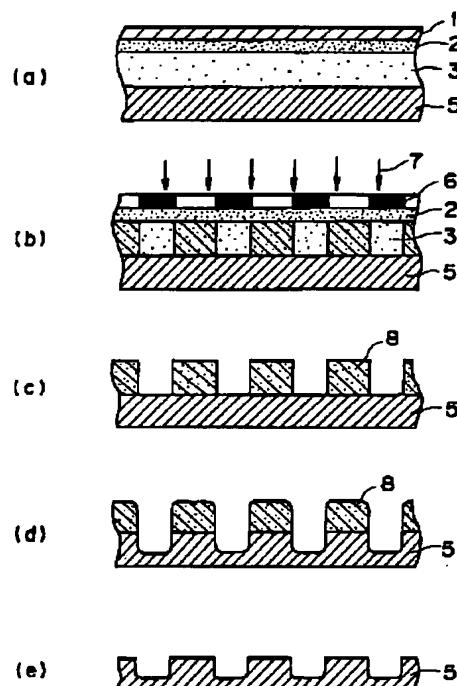
【符号の説明】

- 1…フィルム
- 2…水溶性樹脂層
- 3…感光性樹脂組成物層
- 4…離型フィルム
- 5…被処理体
- 6…マスク
- 8…樹脂層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

G 03 F 7/033

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所